

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Patentschrift
10 DE 197 25 210 C 1

21 Aktenzeichen: 197 25 210.9-24
22 Anmeldetag: 14. 6. 97
43 Offenlegungstag: -
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 5. 11. 98

51 Int. Cl.⁶:
B 22 D 25/00
C 22 C 1/08
B 22 C 7/02
B 22 C 1/26

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:
Access Aachener Centrum für Erstarrung unter
Schwerelosigkeit e.V., 52072 Aachen, DE
74 Vertreter:
Wagner, M., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 52068 Aachen

72 Erfinder:
Zwissler, Matthias, Dipl.-Ing., 64625 Bensheim, DE
56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 41 40 919 C2
DE 41 28 425 C2
DE 25 46 947 A1
US 51 81 549
US 50 11 638
US 32 36 706
US 30 55 763
DE-Z.: Veranstaltungsbericht: "Aluminium-
schäume.." in: Aluminium 73, 1997, H.5, S.336-339;

54 Verfahren zur Herstellung metallischer Schwämme
57 Es ist ein Verfahren zur Herstellung metallischer Bauteile mit offenporiger schwammartiger Struktur beschrieben, bei dem aus mineralischen granularen Stoffen in Verbindung mit einem Binder auf anorganischer Basis Pellets hergestellt, die Pellets in eine Form geschüttet, in diese Schüttung Metall eingebracht und der mineralische granuläre Stoff nach Verfestigung des Metalls aus den Hohlräumen entfernt wird.

DE 197 25 210 C 1

DE 197 25 210 C 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein schmelzmetallurgisches Verfahren zur Herstellung metallischer Bauteile mit einer offenkporigen schwammartigen Struktur entsprechend dem Oberbegriff des Anspruchs 1

Offenporige metallische Bauteile lassen sich z. B. für Filter, Wärmetauscher, Katalysatoren, Schallisolatoren, Energieabsorber oder ähnliche Anwendungen einsetzen, vorausgesetzt sie haben aufgrund ihrer Porenstruktur einen genügend großen Oberflächenanteil und eine mechanisch ausreichend belastbare metallische Matrix.

Verfahren zur Herstellung offenkporiger metallischer Bauteile sind in der Patentliteratur seit den 60er Jahren bekannt. Die verschiedenen Herstellungsverfahren können im wesentlichen in drei Kategorien eingeteilt werden:

- Schmelztechnische Verfahren
- Abscheidetechniken
- Pulvermetallurgie

Zu den schmelztechnischen Verfahren zählen beispielsweise das Gießen mit verlorenen Formen. Bei diesem Verfahren wird ein offenkporiger Kunststoffschäum zunächst mit einem Gußformstoff (z. B. Gips) gefüllt und der Kunststoff anschließend thermisch ausgebrannt [G. J. Davies, S. Zhen.: Review Metallic foams: their production, properties and applications, Journal of Materials Science 18, 1983, 1899-1911]. So wird eine inverse Struktur des Kunststoffschäum als Gußform erzeugt, die mit der flüssigen Schmelze gefüllt wird. Eine Verfahrensvariante stellt die Verwendung hohlraumbildender Zusatzstoffe dar. Bei diesem Verfahren wird die Porosität durch Substitutionswerkstoffe erreicht, die entweder in eine Schmelze eingerührt [US-Patent 3 055 763, 1962] oder in Form einer Schüttung infiltriert werden [US-Patent 3 236 706, 1966]. Diese granul- oder kugelförmigen Platzhalterwerkstoffe bestehen aus Salzen, Vermikulit oder gebrannten Tonkugeln. Um zu einer offenkporigen Struktur zu gelangen müssen in allen oben beschriebenen Fällen die Platzhalter durch langwierige und umweltbeeinträchtigende thermische oder chemische Nachbehandlung aus dem Gußstück entfernt werden.

Chemische und elektrochemische Abscheidetechniken werden eingesetzt, um ein organisches, offenkporiges Trägermaterial zu metallisieren [G. J. Davies, S. Zhen.: Review Metallic foams: their production, properties and applications, Journal of Materials Science 18, 1983, 1899-1911, US 5 011 638]. In Vorbehandlungsschritten wird die anfängliche Kunststoffschäumstruktur zunächst versteift und stromlos beispielsweise durch Physical Vapor Deposition-Techniken mit einem Metallfilm beschichtet [US 5 181 549, 1993]. Durch elektrochemische Planierung kann die nun elektrisch leitfähige Oberflächenschicht gegebenenfalls weiter auf die gewünschte Enddicke aufgebaut werden. Falls gewünscht, kann das organische Trägermaterial durch thermische Zersetzung entfernt werden.

Als pulvermetallurgisches Verfahren ist das Sintern von losen oder gepreßten Pulverschüttungen, Mikrohohlkugeln, Fasern oder Drahtlagen zu offenkporigen Strukturen der industriell etablierteste Herstellungsprozeß, für Filter, Membranen, und Gleitlager mit Porositäten zwischen 40 und 60% bekannt [Neumann, P. Arnold, V. "Innovative poröse Bauteile und Möglichkeiten ihrer Charakterisierung", in "Innovative und wirtschaftliche Bauteile durch Pulvermetallurgie", Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH, 1993, 349-377].

Die Herstellung offenkporiger Bauteile aus feinem Metallpulver und einem organischen Binder als Suspension in einer Trägerflüssigkeit ist ein weiterer pulvermetallurgischer

Herstellungsweg [S. B. Kulkarni, P. Ramakrishnan, "Foamed Aluminium" in International Journal of Powder Metallurgy 9, no. 1, 1973, 41-45]. Hierbei wird der Schlicker entweder mechanisch aufgeschlagen oder durch Treibmittel zum Schäumen gebracht. In einer nachträglichen Wärmebehandlung wird dann die Trägersubstanz entfernt und die Festigkeit des porösen Materials erhöht. Beim Ausgießen poröser Formen mit Pulverschlicker und anschließendem Sintern können ebenfalls metallische Schäume mit offenkporiger Struktur hergestellt werden [US 3 287 166, 1966]. Hierzu werden beispielsweise offenkporige, organische Schäume mit dem Pulverschlicker zunächst benetzt, anschließend getrocknet und dann thermisch zersetzt. Die abschließende Sinterbehandlung verbessert die mechanische Festigkeit des Materials.

Aufgrund der teilweise schwierig zu kontrollierenden Herstellungsprozesse, verbunden mit hohen Produktionskosten ist bisher der Einsatz offenkporiger metallischer Bauteile verhältnismäßig gering.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein kostengünstiges und umweltschonendes Verfahren zu entwickeln, welches auf bestehenden Prozeßtechniken basiert, mit dem sich offenkporige Bauteile aus unterschiedlichsten Metallen und Legierungen mit einem hohen Porenanteil herstellen lassen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch das Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

Das Prinzip des Verfahrens sieht vor, daß zur Erzeugung eines Bauteils mit offenkporiger Struktur eine Metallschmelze gießtechnisch in eine Schüttung aus mineralischen oder keramischen Pellets (z. B. Quarzsand, oder Mullit) eingebracht wird, die sich innert bis maximal schwach reaktiv zum Metall verhalten. Wesentliches Merkmal des Verfahrens ist der durch die Gießhitze ausgelöste Zerfall der Pellets in ihre kleinsten Bestandteile. Eine rückstandslose Entfernung aus dem Bauteil ohne Nachbehandlung ist somit gewährleistet. Der Zerfall der Pellets allein durch die Gießhitze wird durch die Art des eingesetzten Binders auf Basis von Stärke und Zuckermelasse erreicht.

Die Herstellung der Pellets, mit einem einstellbaren Durchmesser zwischen 1 und 10 mm, kann kontinuierlich in konventionellen Pelletiertrommel erfolgen. Der Anteil des Binders wird so eingestellt, daß die Pellets bei der Entnahme aus der Pelletiertrommel nicht zerfallen. Durch Trocknen bei leicht erhöhten Temperaturen steigt die Festigkeit der Pellets stark an. Anschließend können sie in eine Form eingeschüttet werden, wobei durch leichte Vibration der Form eine Vergleichmäßigung der Schüttung erzielt werden kann. Als Formen sind bekannte Vorrichtungen z. B. Sandformen, Dauerformen etc. beliebiger Gestalt geeignet.

Eine Variation oder Gradierung des Porenvolumens über das gesamte Bauteil läßt sich durch Änderung der Formfaktors und/oder geeignete Fraktionierung des Pellets erreichen. Das einstellbare Porenvolumen liegt zwischen 50 und 90%. Darüber hinaus ist das Ungießen von Einlegeteilen prinzipiell machbar. Für größere Gußstücke empfiehlt sich ein Vorwärmen der Pellets, wobei die Vorwärmtemperatur entsprechend der verwendeten Legierung zu wählen ist. Speziell für große Bauteile oder Bauteile mit kleinen Poren kann durch Anlegen einer geringen Druckdifferenz über der Schüttung oder auch durch Schleuderguß die Formfüllung optimiert werden.

Das Verfahren ist für alle Metalle und Legierungen anwendbar, für die sich gegenüber der jeweiligen Schmelze innert oder nur schwach reaktive Pellets herstellen lassen. Mit dem beschriebenen Verfahren sind bereits Bauteilen mit einer offenkporigen Struktur von technischer Relevanz aus Al, Mg, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, Sn-Legierungen gegossen worden.

Beispiel 1

Zur Herstellung eines Filters aus einer Aluminiumbasis -- Legierung mit einem Durchmesser von 100 mm und einer Länge von 120 mm mit einem Porenanteil von ca. 70% und einer Porengröße von ca. 5 mm, sind folgende Verfahrensschritte durchzuführen:

Aus 5 kg Quarzsand mit Durchmesser von 0,23 mm wird durch langsame Zugabe von ca. 200 g Stärke, 50 Zuckermais- und 350 ccm Wasser Pellets in einer konventionellen Pelletiertrummel hergestellt. Der Binderanteil ist relativ gering gehalten, da bei der Erstarrung des Aluminiums nur eine relativ niedrige Temperatur zur Zerstörung des Binders zur Verfügung steht. Die Größe der Pellets wird durch den Neigungswinkel des Pelletiertellers eingestellt. Anschließend werden die Pellets getrocknet, wobei durch eine leichte Temperaturbeaufschlagung von z. B. 150°C die Festigkeit stark erhöht wird.

Eine entsprechend dem Bauteil abgewogene AlCu4 Legierung wird aufgeschmolzen, überhitzt und anschließend in die Form gegossen. Die Formfüllung sollte bei einem Bauteil dieser Größe durch Anlegen eines Unterdrucks von ca. 0,5 bar in der Form (z. B. Vakuumpumpe) unterstützt werden. Der Unterdruck in der Form kann durch evakuieren durch den Sand der Form oder durch den Aufbau der Form in einem Vakuumbehälter erfolgen.

Nach dem Erstarren und Abkühlen des Gußstücks wird die Sandform entpackt und die zerfallenen Pellets, ähnlich wie bei konventioneller Sandkernen, durch Vibration oder Druckluft entfernt.

Beispiel 2

Zur Herstellung eines Wärmetauschers auf Kupferbasis (Ø 50 mm, Länge 100 mm) zur Kühlung flüssiger Medien, mit einem Porenvolumen von 50% und einer Porengröße von 8 mm sind folgende Verfahrensschritte durchzuführen:

Nach Herstellung der Pellets, wie in Beispiel 1 dokumentiert, werden die noch feuchten Pellets durch niederfrequente Vibration auf einer flachen Oberfläche abgeplattet. Der so erzielte eckige Formfaktor führt zu einem Porenvolumen von ca. 50%. Nach dem Trocknen werden die Pellets in ein Kupferrohr eingefüllt und durch Vibration dicht gepackt. Vor dem Eingießen der überhitzten Kupferschmelze wird das Rohr und die Pellets auf eine Temperatur von 200°C vorgewärmt. Die weiteren Verfahrensschritte entsprechen Beispiel 1.

Beispiel 3

Zur Herstellung eines Katalysatorträgers für z. B. Ottomotoren auf Eisenbasis mit einem Porenvolumen von 90% und einer bimodalen Porengröße von 1 mm bzw. 4 mm sind folgende Verfahrensschritte durchzuführen:

Aus Quarzsand mit einem Durchmesser von 0,23 mm bzw. 0,15 mm werden entsprechend Beispiel 1 Pellets mit einem Durchmesser von 4 mm bzw. 1 mm hergestellt. Eine Mischung dieser Pellets im Verhältnis 1/6 wird anschließend in einen konventionell hergestellten Abgaskrümmen eingeschüttet und durch Vibration dicht gepackt. Anschließend wird eine überhitzte Eisenbasis - Legierung (z. B. 1.4663) in den auf 600°C vorgewärmten Krümmer eingegossen. Die Formfüllung wird, wie in Beispiel 1 dokumentiert, durch das Anlegen eines Unterdrucks erreicht. Die weiteren Verfahrensschritte entsprechen denen des Beispiels 1.

Alternativ wird erfindungsgemäß die Aufgabe, ein kostengünstiges und umweltschonendes Verfahren zu entwickeln, welches auf bestehenden Prozeßtechniken basiert, mit

dem sich offenporige Bauteile aus unterschiedlichsten Metallen und Legierungen mit einem hohen Porenanteil herstellen lassen, auch durch ein weiteres Verfahren nach Patentanspruch 2 gelöst. Das Prinzip des Verfahrens sieht vor, daß zur Erzeugung eines Bauteils mit offenporiger Struktur kleine Metallpartikel in eine Schüttung aus mineralischen oder keramischen Pellets (z. B. Quarzsand, oder Mullit) durch rütteln eingebracht wird, die sich innert zu den Metallpartikeln verhalten. Hierbei wird durch das anschließende Sintern der Metallpartikel ein Zerfall der Pellets in ihre kleinsten Bestandteile verursacht. Eine einfache und rückstandslose Entfernung der Pellets aus dem Bauteil ohne Nachbehandlung ist somit gewährleistet. Als weitere Alternative kann statt des einrütteln der Metallpartikel in die Zwischenräume der Pellets, Metall durch eine Schlämme eingebracht werden, an die sich eine Trocknung anschließt. Auch hierbei zerfallen die Pellets durch einen anschließenden Sinterungsprozeß.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung metallischer Bauteile mit offenporiger schwammartiger Struktur, durch folgende Verfahrensschritte gekennzeichnet:

- a) aus mineralischen granularen Stoffen werden in Verbindung mit einem Binder auf anorganischer Basis Pellets hergestellt,
- b) die Pellets werden in eine Form geschüttet,
- c) in diese Schüttung wird Metall eingebracht,
- d) der mineralische granulare Stoff wird nach Verfestigung des Metalls aus den Hohlräumen entfernt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall als metallische Schmelze in die Schüttung gegossen wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Eingießen der metallischen Schmelze in die Schüttung aus Pellets durch eine Druckdifferenz unterstützt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall als Metallpartikel in die Schüttung eingebracht und anschließend gesintert wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Pellets aufgrund von Wärmeeinwirkung ihre Festigkeit verlieren.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Verlust der Festigkeit der Pellets durch Wärmeeinwirkung der metallischen Schmelze hervorgerufen wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Entfernung des mineralischen granularen Stoffes aus den Hohlräumen durch Vibration erfolgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Entfernung des mineralischen granularen Stoffes aus den Hohlräumen durch Druckluft erfolgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Entfernung des mineralischen granularen Stoffes aus den Hohlräumen durch Spülen erfolgt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Entfernung des mineralischen granularen Stoffes aus den Hohlräumen durch eine Kombination von Vibration und/oder Druckluft und/oder Spülen erfolgt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, da-

durch gekennzeichnet, daß die Schüttung der Pellets verdichtet wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Pellets vor dem Einbringen der metallischen Schmelze vorgewärmt werden. 5

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Pellets aus einem Material bestehen, das sich gegenüber der jeweils verwendeten metallischen Schmelze schwach reaktiv verhält.

14. Verfahren nach einem Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß Pellets zum Einsatz kommen, deren äußere Form kugelig ist. 10

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß Pellets zum Einsatz kommen, deren äußere kugelige Form Abplattungen aufweist. 15

16. Verfahren nach einem Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Binder auf der chemischen Basis von Kohlenhydraten besteht.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Binder aus Stärke und Zuckermelasse besteht. 20

18. Offenporiger schwammartiger Metallkörper, hergestellt nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die offenporige Hohlraumstruktur im Metall der Abbildung einer Schüttung aus Pellets entspricht. 25

30

35

40

45

50

55

60

65